

DERWENT-ACC-NO: 1994-106915

DERWENT-WEEK: 200019

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ultra high molecular wt. polypropylene@ compsn., for  
fibres or tapes - comprises ultrahigh mol.wt.  
polypropylene@ having specified intrinsic viscosity and  
polyethylene@ having specified intrinsic viscosity.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD[MITC]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0054144 (March 6, 1990)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO               | PUB-DATE       | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC    |
|----------------------|----------------|----------|-------|-------------|
| <b>JP 06057055 A</b> | March 1, 1994  | N/A      | 011   | C08L 023/10 |
| JP 3023382 B2        | March 21, 2000 | N/A      | 010   | C08L 023/10 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO       | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        | APPL-DATE         |
|--------------|-----------------|----------------|-------------------|
| JP 06057055A | N/A             | 1991JP-0034463 | February 28, 1991 |
| JP 3023382B2 | N/A             | 1991JP-0034463 | February 28, 1991 |
| JP 3023382B2 | Previous Publ.  | JP 6057055     | N/A               |

INT-CL (IPC): C08L023/10, D01F006/46 , C08L023/10 , C08L023:04 ,  
C08L023/10 , C08L023:04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06057055A

BASIC-ABSTRACT:

An ultrahigh molecular wt. (UHMW) polypropylene compsn. comprises 85-99.5 pts.wt. of an UHMW polypropylene with an intrinsic viscosity ( $\eta$ ) of more than 4 dl/g and 0.5-15 pts.wt. of a polyethylene with an  $\eta$  of more than 2 dl/g

The UHMW polypropylene is, e.g. a polypropylene (PP-1) prepd. by coordinated anionic polymerisation and has an  $\eta$  of 20.25 dl/g. The UHMW polyethylene is e.g., a polyethylene (PE-1) prepd. by coordinated anionic polymerisation and has an  $\eta$  of 8.30 dl/g.

The polyethylene is pref. an UHMW polyethylene with an  $\eta$  of more than 5dl/g.

USE/ADVANTAGE - The UHMW polypropylene compsn. is extruded and stretched to give filaments, fibres, and tapes which have a high tensile strength retaining its high heat resistance, creep resistance, and tensile energy.

In an example, 0.75 pts.wt. of PP-1, 0.0375 pts.wt. of PE-1, 0.0079 pts.wt. of 3.5-t-butyl-4-hydroxytoluene were dispersed in 99.2125 pts.wt. of decalin and heated at 140 deg.C for 10 mins. to give a PP-1+PE-1 soln. The solution was extruded through a nozzle into acetone to give a crystallised fibre at a crystallisation rate of 7.2 secs. The fibre was stretched at a draw ratio of 28 times to give a stretched fibre with a denier of 15.0. The stretched fibre has an orientation strength of 0.832 GPa, a modulus of 9.73 GPa, an elongation of 10.4%, an orientation deg. of 0.951 F, and a melting point of 187 deg.C.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57055

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup>    | 識別記号  | 庁内整理番号     | FI | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|-------|------------|----|--------|
| C 0 8 L 23/10               | L C D | 7107-4 J   |    |        |
| D 0 1 F 6/46                |       | D 7199-3 B |    |        |
| // (C 0 8 L 23/10<br>23:04) |       |            |    |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁)

(21)出願番号 特願平3-34463

(22)出願日 平成3年(1991)2月28日

(31)優先権主張番号 特願平2-54144

(32)優先日 平2(1990)3月6日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 八木和雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 神谷昌宏

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 超高分子量ポリプロピレン組成物

(57)【要約】

【目的】 超高分子量ポリプロピレン繊維が本来有する熱的性質、耐クリープ性、高破断エネルギー性を損なうことなく、引張り特性、特に引張り強度に優れた超高分子量ポリプロピレン延伸成形体を形成しうるような超高分子量ポリプロピレン組成物を提供すること。

【構成】 極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5dl/g以上である超高分子量ポリプロピレン85~99.5重量部と、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも2dl/g以上であるポリエチレン0.5~1.5重量部とからなることを特徴とする超高分子量ポリプロピレン組成物。前記ポリエチレンは、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5dl/g以上の超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする上記記載の超高分子量ポリプロピレン組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5dl/g以上である超高分子量ポリプロピレン85~99.5重量部と、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも2dl/g以上であるポリエチレン0.5~15重量部とからなることを特徴とする超高分子量ポリプロピレン組成物。

【請求項2】 前記ポリエチレンは、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5dl/g以上の超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする請求項1に記載の超高分子量ポリプロピレン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、超高分子量ポリプロピレン組成物に関し、さらに詳しくは、優れた諸特性を有する超高分子量ポリプロピレン延伸成形体を、紡糸・延伸法によって調製する際に用いられる超高分子量ポリプロピレン延伸成形体形成用組成物に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】超高分子量ポリエチレンを繊維あるいはテープ等に成形し、これを延伸することにより、高弾性率および高引張り強度を有する延伸成形体を得られることは既に公知であり、数多くの特許が公開されている。

【0003】たとえば、特開昭56-15408号公報には、超高分子量ポリエチレンの稀薄溶液を紡糸した後、得られたフィラメントを延伸するという、いわゆるゲル紡糸・超延伸法に関する方法が示されている。また、特開昭58-5228号公報には、非揮発性溶液を用いて超高分子量熱可塑性結晶性重合物の稀薄溶液を調製し、これを紡糸することによりキセロゲル繊維を形成した後に、延伸するという方法が示されている。この方法は、前述したゲル紡糸・超延伸法と基本的には同じ手法ではあるが、超高分子量熱可塑性重合物として超高分子量ポリエチレンを用いた場合には、弾性率が100GPa以上であり、しかも引張り強度が3GPa以上であるような高弾性率、高強度の延伸成形体を得ることができる。

【0004】このように超高分子量ポリエチレンの場合にあっては、稀薄溶液を媒介とすることにより、高弾性率および高引張り強度を有する繊維の製造方法がほぼ確立されており、その原理については日本レオロジー学会誌(松生, Vol.13, No.1, P4~15, 1985)に詳細に解説されている。この論文によれば、製造された繊維が高弾性率および高引張り強度を発現するためには、その分子鎖がある程度伸び切ったいわゆる「伸びきり鎖結晶」を有していなければならない、この「伸びきり鎖結晶」は、超高分子量分子鎖を従来の延伸倍率(6~12倍)よりはるかに大きい延伸倍率の超延伸法によって形成し得るとしている。そして、この超延伸性は、延伸前の未延伸系の結晶、すなわちラメラと隣接するラメラとの間に存在

する分子どうしの絡み合い(エンタングルメント)が存在することによって達成されと考えられている。

【0005】そしてまた上記論文には、

①超稀薄溶液においては、超高分子量ポリエチレンはエンタングルメントを形成し得ないことから分子どうしの相互作用がなく、これによって延伸性を示さないこと、  
②高濃度溶液においてはエンタングルメントの数が多すぎることから分子どうしが絡み合い、これによって延伸性を示さないこと、

10 ③エンタングルメントは分子どうしの絡み合いであるため延伸性を支配しているものの、逆に「伸びきり鎖結晶」となる際には欠陥となること等が報告されている。したがって、高弾性率および高引張り強度を有する繊維を得るには、このエンタングルメントの数を最少限にすることが必要であり、このためには超高分子量を有する重合体を原料として用いて、この超高分子量重合体の稀薄溶液から調製される未延伸繊維を延伸することが好ましい。またこのように超高分子量重合体を原料として用いることは、得られる高強度繊維にとって分子末端が当然欠陥となるという点に鑑みても好ましいといえる。この原理は、本報告における実験結果や、他の多くの研究者らの実験結果によって裏付けされている。

【0006】一方、ポリプロピレンにあっても高弾性率および高引張り強度を有する繊維を得るために数々の研究が行われており、前述したポリエチレンにて成功した種々の調製手法がポリプロピレンにも適宜改良を加えられて適用されている。

【0007】ここで、ポリプロピレンとポリエチレンとの理論強度を比較すると、ポリプロピレンは18GPa(「繊維と工業」Vol.40, P.407~418, 1984)であり、一方ポリエチレンは32GPaであり、理論的にはポリプロピレンはポリエチレンの約半分の強度を有する。また、現在におけるポリエチレンの高強度繊維の到達強度が前述した松生らの報告によれば約6GPaに達していることから、ポリプロピレンにおいてもこの半分程度、すなわち約3GPa程度の強度は充分到達し得ると考えられる。

【0008】ここで、従来知られている高強度ポリプロピレン繊維の製造方法としては、まずポリエチレンにて成功したゾーン延伸法をポリプロピレンに適用した例として、功木らの報告(Journal of Applied Polymer Science, Vol.28, P179~189, 1983)があり、これは予め従来の溶融紡糸法などで調製した繊維を局所加熱炉を使用して1~2mmの部分を加熱し、当該部分を延伸することにより超延伸を行う方法である。この方法によれば、分子量47.5万のポリプロピレンを使用した場合に、16.9GPaの弾性率と、0.74GPaの引張り強度を有するポリプロピレン繊維が得られている。

【0009】また、前述したゲル紡糸・超延伸法をポリプロピレンに適用した例としては、Peguy とManleyの報

告(Polymer Communications, Vol. 25, P39~42, 1984)があり、この方法によれば、Smith と Lemstra の超高分子量ポリエチレンの場合の例(Journal of Polymer Bulletin, Vol. 1, 733, 1979)と同様に、0.75~1.5%W/Wの溶液によってゲル紡糸・超延伸を行い、3.6 GPaの弾性率と1.03 GPaの引張り強度を有するポリプロピレン繊維が得られている。

【0010】さらに、前記特開昭58-5228号公報には、前述したポリエチレンの実施例と同様にポリプロピレンの実施例についても開示されており、極限粘度18 dl/g (分子量330万)の超高分子量ポリプロピレンの6%重量濃度の溶液から弾性率が23.9 GPaであり、引張り強度が1.04 GPaであるポリプロピレン繊維の製造に成功している。

【0011】ところが、このような従来の高強度ポリプロピレン繊維の調製方法を検討してみると、いずれにあってポリプロピレン延伸ヤーンあるいはテープの弾性率および引張り強度は、それぞれ7~10 GPa、0.5~1.04 GPaであり、前述した3 GPaという値に照してみれば、その引張り強度はほとんど改良されていないのが実情である。

【0012】この引張り強度の改良に成功した例として、金元らの報告(日本繊維学会、昭和62年度年次大会研究発表会予稿集)があり、360万の分子量の超高分子量ポリプロピレンを使用して、引張り強度2.3 GPaを有する超高分子量ポリプロピレン延伸成形体が得られている。この方法は、大きく分けて以下の3つの工程から構成されている。

【第1工程】：1重量%以下の超高分子量ポリプロピレン溶液より溶媒を蒸発除去することにより、いわゆるソルベントキャストフィルムを調製する。これは、前述したゲル繊維、キセロゲル繊維の調製工程と原理的には同じと考えられる。

【第2工程】：前記キャストフィルムをポリエチレン製のビュレットに挟んで擬メルトの状態で固相押し出す。このときキャストフィルムはコニカルダイを通過させることにより固相延伸され、その固相延伸比(EDR)は約6倍である。

【第3工程】：固相押し出しフィルムを通常の引張り延伸に供することにより、固相延伸比×引張り延伸比=約72倍で延伸して、上述した引張り強度約2.3 GPaの高強度ポリプロピレン繊維を得ている。

【0013】このようにゲル紡糸・超延伸法と原理的には同じ方法にて調製された金元らの超延伸成形体が著しくその引張り強度を改良している理由としては、前記【第2工程】にあると考えられる。すなわち、コニカルダイを通過させ、ビュレット中で固相延伸することは、原理的には引張り伸張変形を受けるわけであるからゲル紡糸・超延伸法で行われている引張り延伸と同じ変形であるが、大きく相違することは、試料がいかに弱く脆性

的なものであっても、その両側から韌状にビュレットが挟み込み試料を損傷破断することなく延伸し得る点にある。

【0014】換言すれば、ゲル紡糸・超延伸法によってポリプロピレン繊維を調製しようとする、引張り延伸操作の低倍率延伸時に高強度化に影響する致命的な欠損を延伸繊維に与えていると考えられる。すなわち、ポリプロピレンから調製されたゲル繊維の構造は、ポリエチレンから得られるゲル繊維と根本的に異なり、ある程度の配向構造となって繊維強度が増加して延伸操作に耐えられるようになるまでは通常の引張り延伸には適しておらず、延伸初期で引張り延伸応力が繊維強度を凌駕して見掛け延伸できたとしても、少なくとも延伸された繊維の高強度化には致命的な欠陥が発生しているのである。

【0015】したがって、上記のようにビュレット中に超高分子量ポリプロピレン繊維を挟んで、コニカルダイにて固相延伸をすることは、繊維の高強度化にはなるほど合理的な手法ではあるが、超高分子量ポリプロピレン繊維をビュレット中に挟んでコニカルダイにて固相延伸することは、超高分子量ポリプロピレンから連続化して繊維を製造する場合、すなわち工業化の立場から見れば、生産性およびコストの点で極めて不利であると言わざるを得ない。

【0016】このような点に鑑みて本発明者らは、優れた熱的性質、耐クリープ性、高破断エネルギー性を有するポリプロピレン繊維を、紡糸・延伸法という生産性およびコストの面で優れた手法により得べく鋭意研究したところ、超高分子量ポリプロピレンは、超高分子量ポリエチレンと比較して、紡糸原液を紡糸ノズルから吐出した後に冷却させて結晶化させるのに非常に長時間を要し、これが超高分子量ポリプロピレンの成形性を著しく困難にしていることを見出した。

【0017】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴なう問題点を解決しようとするものであって、超高分子量ポリプロピレン繊維が本来有する熱的性質、耐クリープ性、高破断エネルギー性を損なうことなく、引張り特性、特に引張り強度に優れた超高分子量ポリプロピレン延伸成形体を形成しようとする超高分子量ポリプロピレン組成物を提供することを目的としている。

【0018】

【発明の概要】本発明に係る超高分子量ポリプロピレン組成物は、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5 dl/g以上である超高分子量ポリプロピレン85~99.5重量部と、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも2 dl/g以上であるポリエチレン0.5~15重量部とからなることを特徴としている。

【0019】ここで前記のようなポリエチレンは、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5 dl/g以上の超高分子量ポリエチレンであることが好ましい。

## 【0020】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る超高分子量ポリプロピレン組成物について、具体的に説明する。

## 【0021】超高分子量ポリプロピレン

本発明において用いられる超高分子量ポリプロピレンは、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5dl/g以上、好ましくは10dl/g以上である。この極限粘度 $[\eta]$ が5dl/g未満であると、分子鎖長が不足するために引張り強度に優れた延伸成形体を得ることができなくなるため好ましくない。一方、極限粘度 $[\eta]$ の上限は特に限定されないが、30dl/gを超えると溶解性に乏しくなり、高濃度下でのドーピングの粘度が極めて高く、メルトフラクチャ等の原因によって紡糸安定性に劣ることから好ましくない。

【0022】本発明における超高分子量ポリプロピレンとしては、配位アニオン重合により得られるプロピレン単独重合体、あるいはプロピレンと少量（たとえば10モル%以下）の他の $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等を共重合体としたプロピレン系共重合体を用いられる。

## 【0023】ポリエチレン

本発明において用いられるポリエチレンは、超高分子量ポリプロピレンを延伸する際に、該超高分子量ポリプロピレンの結晶化速度を促進する役割を果たしている。このようなポリエチレンは、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも2dl/g以上、好ましくは5dl/g以上、より好ましくは10dl/g以上であることが望ましい。この極限粘度 $[\eta]$ が2dl/g未満であると、ポリエチレンと超高分子量ポリプロピレンとの分子間の相互作用が不足するために結晶化速度の促進効果を十分に発揮できないため好ましくない。一方ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ の上限は特に限定されないが、30dl/gを超えると溶解性に乏しく、紡糸原液中でゲル状物を形成してしまい紡糸安定性に劣ることから好ましくない。

【0024】本発明におけるポリエチレンとしては、配位アニオン重合により得られるエチレン単独重合体、あるいはエチレンと少量（たとえば10モル%以下）の他の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等を共重合体としたエチレン系共重合体を用いられる。

【0025】本発明では、上記のように超高分子量ポリプロピレンとポリエチレンとからなる超高分子量ポリプロピレン組成物では、ポリエチレンは該組成物の結晶化速度を促進する役割を果たしているが、流動性改良剤を含む超高分子量ポリプロピレン組成物すなわち紡糸原液の結晶化速度は以下のようにして示差走査熱量計を用いて測定することができる。

【0026】まず紡糸原液を加温溶解状態で銀製の密閉型溶液セルに入れ、このセルを高感度示差走査熱量計のサンプルホルダーに装着する。高感度示差走査熱量計としては、たとえばセイコー電子工業（製）高感度示差走査熱量計SS10型を用いることができる。密封セルを示差走査熱量計に装着した後、130～240℃程度の紡糸温度に密封セルを急速昇温する。この温度に密封セルを、紡糸原液の調製時の状態に回復するのに十分な時間（たとえば15分間）保持する。

【0027】次いでこの密封セルを、液体窒素を冷媒として急速に冷却し、急速降溫開始点から超高分子量ポリプロピレンの結晶化に伴う発熱ピーク出現までの時間（T）を測定し、この時間によって結晶化速度を定量的に評価する。

【0028】たとえば150℃の紡糸原液を60℃の温度に急速に冷却した場合に、結晶化に伴う発熱ピーク出現までの時間（T）は60秒以下、好ましくは30秒以下、特に好ましくは10秒以下である。

【0029】また本発明に係る超高分子量ポリプロピレン組成物の結晶化速度は、紡糸原液を冷却雰囲気もしくは冷媒中に流下したときの紡糸原液の白化点（フロスポイント）の位置を目視で確認することによっても簡便に定性的に測定することができる。

## 【0030】組成

本発明に係る超高分子量ポリプロピレン延伸成形体形成用組成物では、超高分子量ポリプロピレンは85～99.5重量部、好ましくは90～99重量部、より好ましくは95～99重量部の量で、またポリエチレンは0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは1～5重量部の量で用いられる。

【0031】ポリエチレンの量が15重量%を超えると、得られる超高分子量ポリプロピレン延伸成形体（分子配向体）の高温における力学的特性が低下する傾向が生じ、一方0.5重量部未満であると、超高分子量ポリプロピレンを延伸する際に該超高分子量ポリプロピレンの結晶化速度が遅すぎて成形性に劣る傾向が生ずる。

【0032】なお本発明に係る超高分子量ポリプロピレン延伸成形体形成用組成物から得られる超高分子量ポリプロピレン延伸成形体（分子配向体）の融点を測定すると、ポリエチレン部が比較的低温部（130℃前後）に単独でピークを有している。このことから、ポリエチレン量が多いと、得られる超高分子量ポリプロピレン延伸成形体の高温における力学的特性が低下することが理解される。

## 【0033】製造方法

【溶解混合】本発明では、まず上記のような超高分子量ポリプロピレンとポリエチレンとからなる組成物に流動性改良剤を混合して紡糸原液とし、該組成物の紡糸を可能とする。このような流動性改良剤としては、超高分子量ポリプロピレンを溶解しうる溶剤好ましくは超高分子

量ポリプロピレンを溶解し、しかも前記超高分子量ポリプロピレンの融点以上さらに好ましくは融点+20℃以上の沸点を有する溶剤が用いられる。

【0034】このような溶剤としては、具体的には、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、*n*-テトラデカン、*n*-オクタデカンあるいは流動パラフィン、灯油等の脂肪族炭化水素系溶媒；キシレン、ナフタリン、テトラリン、ブチルベンゼン、*p*-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビスシクロヘキシル、デカリン、メチルナフタリン、エチルナフタリン等の芳香族炭化水素系溶媒あるいはその水素化誘導体；1,1,2,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパン、ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル等の鉱油などが用いられる。

【0035】また本発明では流動性改良剤として、超高分子量ポリプロピレンに対して分散性を有する各種ワックス類を用いることもできる。また上記のようなワックス類としては、脂肪族炭化水素化合物、あるいはその誘導体を使用される。

【0036】ワックス類としての脂肪族炭化水素化合物としては、具体的には、飽和脂肪族炭化水素化合物を主体とし、通常、分子量が2000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは800以下のパラフィン系ワックスが用いられる。

【0037】これら脂肪族炭化水素化合物としては、具体的には、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、トリアコンタン等の炭素数22以上の*n*-アルカンあるいはこれらを主成分とした低級*n*-アルカンとの混合物；石油から分離精製されたいわゆるパラフィンワックス、エチレンあるいはエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合して得られる低分子量重合体である中・低級ポリエチレンワックス、高圧法ポリエチレンワックス、エチレン共重合ワックス、あるいは中・低圧法ポリエチレン、高圧法ポリエチレン等のポリエチレンを熱減成等により分子量を低下させたワックスおよびそれらのワックスの酸化物あるいはマレイン酸変性等の酸化ワックス、マレイン酸変性ワックスなどが用いられる。

【0038】脂肪族炭化水素化合物誘導体としては、たとえば脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基）の末端もしくは内部に1個またはそれ以上、好ましくは1～2個、特に好ましくは1個のカルボキシル基、水酸基、カルバモイル基、エステル基、メルカプト基、カルボニル基等の官能基を有する化合物である炭素数8以上、好ましくは炭素数12～50または分子量130～2000、好ましくは200～800の脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪酸エステル、脂肪族メ

ルカアタン、脂肪族アルデヒド、脂肪族ケトン等を挙げることができる。

【0039】具体的には、脂肪酸としてカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等、脂肪族アルコールとしてラウリンアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等、脂肪酸アミドとしてカプリンアミド、ラウリンアミド、パルミチンアミド、ステアリルアミド等、脂肪酸エステルとしてステアリル酢酸エステル等を例示することができる。

【0040】これら流動性改良剤の中でも、常温固体のワックス類が、貯蔵性、輸送性の面で好ましい。本発明に用いる流動性改良剤としては、本発明の目的を損なわない範囲で、軟化点が50～120℃の低軟化点炭化水素重合体、具体的には、通常、粘着付与樹脂として粘着テープ、塗料、およびホットメルト接着剤分野に用いられており、重合されるモノマー源の違いにより次のような樹脂、たとえば、石油、ナフサ等の分解によって得られるC<sub>4</sub>留分、C<sub>5</sub>留分、これらの混合物あるいはこれらの任意の留分、たとえばC<sub>5</sub>留分中のイソブレンおよび1,3-ペンタジエンなどを主原料とする脂肪族炭化水素樹脂、石油、ナフサ等の分解によって得られるC<sub>9</sub>留分中のスチレン誘導体およびインデン類を主原料とする芳香族炭化水素樹脂、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>留分の任意の留分とC<sub>9</sub>留分を共重合した脂肪族・芳香族共重合炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂を水素添加した脂環族炭化水素樹脂、脂肪族、脂環族および芳香族を含む構造を持つ合成テルペン系炭化水素樹脂、テレペン油中の $\alpha$ 、 $\beta$ -ピネンを原料とするテルペン系炭化水素樹脂、コールタール系ナフサ中のインデンおよびスチレン類を原料とするクマロンインデン系炭化水素樹脂、低分子量スチレン系樹脂、およびロジン系炭化水素樹脂などを添加した混合系の流動性改良剤を用いることもできる。

【0041】超高分子量ポリプロピレン組成物と流動性改良剤との配合比率は、これら配合する種類によっても相違するが、一般的に言って、重量比で、1:99～15:85、好ましくは3:97～10:90であることが望ましい。流動性改良剤の量が上記範囲よりも少ない場合には、紡糸原液の粘度が高くなり過ぎ、溶解混合や紡糸が困難となるばかりでなく、得られる繊維の肌荒れが著しく、延伸切れを生じ易くなるため好ましくない。一方、流動性改良剤の量が上記範囲より多いと、紡糸時の曳糸性および繊維の延伸性が乏しくなるため好ましくない。

【0042】超高分子量ポリプロピレン延伸成形体形成用組成物と流動性改良剤との溶解混合は、使用する流動性改良剤の種類によっても異なるが、一般に110℃～300℃、好ましくは130℃～240℃の温度で行うことが望ましく、この範囲より低い温度で溶解混合を行なうと、該超高分子量ポリプロピレン組成物と流動性改

良剤とが完全に溶解あるいは分散せず、その結果紡糸により均一な未延伸成形体を得ることができないため好ましくない。一方、上記範囲より高い温度にて溶解混合を行なうと、熱減成により、特に超高分子量ポリプロピレンの分子量が低下し、高強度の延伸成形体を得ることが困難となるため好ましくない。

【0043】このような溶解混合は、加熱可能な攪拌翼を備えた混合器によって行なうことができ、また単軸あるいは多軸押出し機を用いて行なうことも可能である。

〔紡糸〕紡糸原液の紡糸は、一般に押出し成形により行われる。すなわち紡糸原液を、たとえば、紡糸口金を通して押出すことにより延伸用フィラメントが得られ、またフラットダイを通して押出すことにより延伸用フィルムあるいはシートまたはテープが得られ、さらにサーキュラーダイを通して押出すことにより、延伸中空糸成形用パイプが得られる。本発明は特に延伸フィラメントの製造に有用であり、この場合、紡糸口金より押出された溶液にドラフト（すなわち溶液状態での引き伸ばし）を加えることもできる。このようにして押出された紡糸原液は、風冷や、冷媒、例えば水、メタノール、エタノール、アセトン等の強制冷却手段を用いて冷却して結晶化速度をさらに高めることも可能である。

〔延伸〕このようにして得られた超高分子量ポリプロピレンの未延伸成形体は延伸処理される。この延伸処理の程度は、成形体中の超高分子量ポリプロピレンに少なくとも一軸方向の分子配向が有効に付与される程度に行なえばよい。

【0044】超高分子量ポリプロピレンの成形体の延伸は、一般に40℃～230℃、特に80℃～200℃の温度にて行なうことが好ましく、この未延伸成形体を前記温度に加熱保持するための熱媒体としては、空気、水蒸気、液体媒体のいずれをも用いることができる。また延伸に先立って、予め加えた流動性改良剤を未延伸成形体から溶剤等により抽出除去することもできる。さらに未延伸成形体を加熱保持するための熱媒体として、流動性改良剤を抽出除去できる溶媒であって、しかも沸点が延伸温度よりも高い溶剤、具体的には、デカン、デカリン、灯油等を使用して延伸操作を行なうと、前述した流動性改良剤の抽出除去が可能となるとともに、延伸時の延伸ムラの解消、ならびに高延伸倍率の達成が可能となるので好ましい。なお、このような熱媒体は、流動性改良剤の除去効果を有していなくとも、たとえば延伸成形体を溶剤中で処理することにより、該成形体中の流動性改良剤の除去を行ない得ることは言うまでもない。

【0045】延伸操作は、一段あるいは二段以上の多段のいずれによっても行なうことができる。また、延伸倍率は、所望とする分子配向およびこれに伴う融解温度向上の効果にも依存するが、一般に5～200倍、特に10～100倍の延伸倍率となるように延伸操作を行なうことが好ましい。

【0046】前記延伸操作は、一般に二段以上の多段延伸が有利であり、一段目の延伸は、60℃～120℃の比較的低い温度で行なうことが好ましい。また二段目以降の延伸においては、120℃～230℃の温度で、しかも一段目の延伸温度よりも高い温度で成形体の延伸操作を行なうことが好ましい。ここで、二段目以降の延伸において、少なくともその延伸操作の一段を165℃以上の温度にて行なうことが好ましい。さらに、当該延伸操作の際に、未延伸成形体中に含まれるポリエチレンの一部が該延伸成形体中から垢状に除去されることもあるが、該ポリエチレンは既に超高分子量ポリプロピレンの結晶化促進のための機能を果たした後であるため、未延伸成形体中に含まれるポリエチレンを除去することはかえって好ましいことである。

〔熱処理〕このようにして得られた延伸成形体は、所望により拘束条件のもとで、あるいは若干の収縮条件のもとで熱処理を施すことができる。ここで言う収縮条件とは、前記延伸の逆の操作であるが、延伸倍率で0.92倍以上、好ましくは0.95倍以上である。熱処理は、一般に140℃～220℃、特に150℃～200℃の温度で、0.5～10分間、特に1～5分間行なうことが好ましい。この熱処理によって、延伸成形体の結晶融解温度が高温側に移動し、また高温での耐クリープ性の向上が図られる。これは、予め延伸成形体に形成されていた配向結晶部分の結晶化が、当該熱処理によってさらに進行するためと考えられる。

【0047】延伸成形体

上記のような超高分子量ポリプロピレン組成物から得られた延伸成形体は、その組成が、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも5 dl/gである超高分子量ポリプロピレンが85～99.5重量%と、極限粘度 $[\eta]$ が少なくとも2 dl/gであるポリエチレンが0.5～15重量%とから構成されており、少なくとも0.8 GPa以上の引張り強度を有している。また、本発明により得られた超高分子量ポリプロピレン延伸成形体の融点は、拘束条件下で示差走査熱量計により測定すると、170℃以上、好ましくは180℃以上、より好ましくは190℃以上であり、従来のポリプロピレン延伸繊維には全く見られない耐熱性を有する。

【0048】ここで、前記融点は示差走査熱量計を用いて以下の手順で行なう。すなわち、示差走査熱量計は、パーキンエルマー社製DSC II型を使用し、試料約3 mgを4 mm×4 mm、厚さ0.2 mmのアルミニウム板に巻回することにより試料の配向方法に拘束する。次いで、このアルミニウム板に巻回した試料をアルミバンの中に封入し、これを測定用試料とする。また、比較用試料であるリファレンスホルダに入れる通常空のアルミバンには、前記試料に使用したのと同じアルミニウム板を封入し、両者の熱バランスを取る。そして、試料を300℃で約1分間保持した後、10℃/分の昇温速度で2

50℃まで昇温する。この測定による最大吸熱ピーク位置を試料の融点とする。

【0049】このような融点測定を行なうと、本発明による超高分子量ポリプロピレン延伸成形体は、ポリエチレンの単独融解ピークは認められないが、この融点測定後、室温まで降温し、再び融点の測定を行なう、いわゆるセカンドランの場合には、ポリエチレンの単独融解ピークが現われる。これは、本発明の特徴の一つであって、ポリエチレン自体も紡糸・延伸操作によって高度に配向しており、少なくとも繊維中でポリエチレンが欠陥となっていないことを示している。

【0050】また、本発明による超高分子量ポリプロピレン延伸成形体の分子配向の程度は、X線回折法、複屈折法、蛍光偏光法等により測定することができる。たとえば、半価幅による配向度（工業化学雑誌第39巻、P.992、1939）Fは、

【0051】

【数1】

$$\text{配向度 } F = \frac{90^\circ - H^\circ / 2}{90^\circ}$$

【0052】により表される。この式中、 $H^\circ$  は、X線回折の反射のうち、赤道線上最強のパラトロフ面（一般的にポリプロピレンの場合は（110）面反射である）のデバイ環に沿っての強度分布曲線の半価幅（°）である。この式によって表される配向度Fが0.90以上、特に0.95以上となるように分子配向されていることが、得られる繊維の機械的性質からいって好ましい。

【0053】

【発明の効果】本発明に係る超高分子量ポリプロピレン延伸成形体形成用組成物から、耐熱性、耐クリープ性、機械的性質などに優れた超高分子量ポリプロピレン延伸成形体を得ることができ、該延伸成形体は、高強度マルチフィラメント、ひも、ロープ、織布、不織布等の産業用紡織材料の他に、梱包用テープ等の包装材料として有用である。また、フィラメントの形態の延伸成形体を、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル等の各種樹脂や合成ゴム等に対する補強繊維として用いると、従来の超高分子量ポリエチレン延伸フィラメント、ポリプロピレン延伸フィラメントと比較して耐熱性の点で著しい向上が達成される。さらに、このフィラメントは高強度でしかも密度が小さいことから、従来のガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリイミド繊維等を用いた成形物に比べ、特に軽量化を図れるので有効である。ガラス繊維等を用いた複合材料と同様に、UD (Unit Directional) 積層板、SMC (Sheet Molding Compound)、BMC (Bulk Molding Compound) 等の成形加工を行うことができ、自動車部品、ボートやヨットの構造体、電子回路用基板等の軽量、高強度分野での各

種複合材料への用途が期待される。

【0054】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えないかぎりこれらの例に何等制約されるものではない。

【0055】

【実施例1～5】

【紡糸原液の調製】所望する混合比率の超高分子量ポリプロピレンの粉末とポリエチレンの粉末とデカリンとを、コンデンサーが装備されたセパラブルフラスコに投入する。このときプロセス安定剤として、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを超高分子量ポリプロピレンとポリエチレンとの総和に対して0.1重量%添加した。この後、攪拌下で、系の温度を室温に保ち、窒素ガスにて約30分間バブリングし、系内に溶存している酸素を除去した。さらに、攪拌下で、系の温度を110℃まで加熱し、粉末の湿潤化を行った。この系内の状態を観察し続けたところ、110℃で約8分間経過した時点で、粥状の粘調な懸濁液となり、湿潤化が完了した。次いで、系の温度を140℃に加熱して攪拌を続けたところ、約10分で透明な溶液となり、超高分子量ポリプロピレン-ポリエチレン組成物の溶液が得られた。この溶液を約1時間、140℃に静置し、紡糸用原液とした。結晶化速度測定用試料はこの状態からサンプリングした。

【紡糸】上記のようにして調製した超高分子量ポリプロピレン組成物の溶液を次の条件で紡糸し、繊維を得た。すなわち、2mmφの紡糸ノズルが装着されたプランジャー型押し機により140℃の温度で、該溶液を押し出した。この押し出された溶液を、約30cmのエアギャップ下で、室温下にて引取り、次いでアセトン浴槽内に導き、結晶化操作を行って、結晶化繊維とした。このとき該溶液は、自由落下に近い状態で引取り、積極的にドラフトを行わなかった。この白化し、結晶化した繊維をボビンに巻き取り、減圧下、室温にて乾燥を行い、次の延伸工程に供した。

【延伸】上記のような方法で調製された繊維を次の条件で延伸し、配向延伸糸を得た。すなわち、4台のゴデットロールを用いて第一段目はn-デカンを、第二段目以降はフルゾールP（サーマル化学産業製熱媒）を熱媒として用い、延伸槽にて三段延伸を行った。このとき第一延伸槽内温度は110℃、第二延伸槽内温度は140℃、第三延伸槽内温度は165℃で、槽の有効長さはそれぞれ50cmであった。延伸に際しては、第一ゴデットロールの回転速度を0.5m/分とし、第四ゴデットロールの回転速度を変更することにより所望の延伸比を得た。また、第二、第三ゴデットロールの回転速度は、安定延伸可能な範囲で適宜選択した。ただし、延伸比は、第一ゴデットロールと第四ゴデットロールとの回転比により求めた。なお、弾性率および引張り強度は、島

13

津製作所製オートグラフDCS-50型にて室温(23℃)にて測定した。このときのクランプ間の試料長は、100mmで、引張り速度は100mm/分とした。ただし、弾性率は、初期弾性率で、接線の傾きを用い計算した。また、計算に必要な繊維断面積は、繊維の密度を0.910g/ccとし、試料の重量とから計算により求めた。

【0056】表1に、試料番号と試料組成、結晶化速度を示し、表中の結晶化速度は、前述したように、示差走査熱量計により140℃から60℃に急速降温した際の急速降温開始から結晶化ピーク(発熱)出現までの時間(sec)として表した。いずれの場合も、後述する比較例の結果(表3)に比べ、結晶化速度が速く、紡糸時の成形安定性に優れていることがわかる。また、表2に、表1に示した組成の各試料を前述した条件にて延伸した延伸繊維の諸物性を示す。後述する比較例の結果(表4)に比べ、耐熱性、力学特性に極めてバランスのとれた繊維であることがわかる。

【0057】

【比較例1〜5】実施例1に記載された方法と同一の方法で延伸繊維の調製を行った。表3に試料番号、試料組成および結晶化速度を示す。結晶化速度が遅い場合(例えば、10秒以上)の紡糸時の成形性は極めて乏しく、また繊維の直径の均一性にも乏しく、結晶化速度が極端に遅い場合には繊維化することができなかった。また、表4には、表3に示した試料を前述した実施例1と同様の方法により延伸した繊維の物性を示す。前記実施例1と比べて、耐熱性、力学特性に劣ることがわかる。

【0058】

【表1】

30

40

14

| 実 施 例 | 超高分子量ポリプロピレン |                | ポリエチレン |                | 溶 剤  | 結晶化速度<br>(sec) |
|-------|--------------|----------------|--------|----------------|------|----------------|
|       | 重 量 部        | 極限粘度<br>(dl/g) | 重 量 部  | 極限粘度<br>(dl/g) |      |                |
| 実施例 1 | 0.75         | 20.25          | 0.0375 | 8.30           | デカリン | 7.2            |
| 実施例 2 | 1.00         | 20.25          | 0.050  | 8.30           | デカリン | 6.0            |
| 実施例 3 | 2.00         | 20.25          | 0.100  | 8.30           | デカリン | 5.7            |
| 実施例 4 | 2.00         | 20.25          | 0.200  | 8.30           | デカリン | 4.5            |
| 実施例 5 | 2.00         | 20.25          | 0.200  | 24.00          | デカリン | 3.6            |

【0059】

【表2】

(9)

特開平6-57055

16

【0060】  
【表3】

|      | 延伸倍率  | 纖維<br>デニール | 延伸強度<br>(GPa) | 弾性率<br>(GPa) | 伸び<br>(%) | 配向度<br>(F) | 融点<br>(°C) |
|------|-------|------------|---------------|--------------|-----------|------------|------------|
| 実施例1 | ×28   | 15.0       | 0.832         | 9.73         | 10.4      | 0.951      | 187        |
| 実施例2 | ×36   | 14.0       | 0.936         | 13.1         | 7.4       | 0.955      | 193        |
| 実施例3 | ×60   | 37.0       | 1.235         | 13.3         | 9.4       | 0.968      | 203        |
| 実施例4 | ×58.5 | 42.0       | 1.326         | 15.88        | 8.8       | 0.970      | 208        |
| 実施例5 | ×50   | 45.0       | 1.376         | 16.1         | 8.3       | 0.974      | 211        |

10

20

30

40

| 比較例   | 超高分子量ポリプロピレン |                | ポリエチレン |                | 溶 剤  |       | 結晶化速度<br>(sec) |
|-------|--------------|----------------|--------|----------------|------|-------|----------------|
|       | 重量部          | 極限粘度<br>(dl/g) | 重量部    | 極限粘度<br>(dl/g) | 種 類  | 重量部   |                |
| 比較例 1 | 2            | 20.25          | 0      | —              | デカリン | 98    | 32.2           |
| 比較例 2 | 2.5          | 14.75          | 0      | —              | デカリン | 97.5  | 23.7           |
| 比較例 3 | 3.0          | 10.68          | 0      | —              | デカリン | 97    | 16.4           |
| 比較例 4 | 1            | 20.25          | 0      | —              | デカリン | 99    | *1, *2         |
| 比較例 5 | 1            | 20.25          | 0.01   | 8.40           | デカリン | 98.99 | *1, *2         |

\*1：少なくとも10分間で結晶化しない。

\*2：紡糸時に結晶化繊維が調整できない。

【0061】

【表4】

19

|      | 延伸倍率 | 纖維<br>デニール | 延伸強度<br>(GPa) | 弾性率<br>(GPa) | 伸び<br>(%) | 配向度<br>(F) | 融点<br>(°C) |
|------|------|------------|---------------|--------------|-----------|------------|------------|
| 比較例1 | ×40  | 124        | 0.77          | 14.43        | 6.4       | 0.942      | 182        |
| 比較例2 | ×27  | 146        | 0.58          | 8.05         | 8.52      | 0.901      | 178        |
| 比較例3 | ×24  | 509        | 0.52          | 8.70         | 6.28      | 0.896      | 174        |

10

20

30

40